



TITLE:

# 化学反応と電子物性に関する理論的研究

AUTHOR(S):

笛野, 博之

---

CITATION:

笛野, 博之. 化学反応と電子物性に関する理論的研究. 京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステム研究成果報告書 2015, 2014: 82-82

ISSUE DATE:

2015-03

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/197619>

RIGHT:

## 化学反応と電子物性に関する理論的研究

*Theoretical Studies of Chemical Reaction and Electronic Properties*

工学研究科分子工学専攻量子機能化学講座 笛野 博之

## 背景と目的

現在、太陽光を用いた光化学的な  $\text{CO}_2$  の還元（人工光合成）が盛んに研究されている。また電気化学的な  $\text{CO}_2$  の還元活性を示す Ru 錯体や Re 錯体の組合せによる均一系光触媒の研究も盛んに行われている。本研究はそれらの電子論的な背景を明確にすることを目的としている。

## 結果と考察

本研究では、太陽光スペクトルに比較的近いところに吸収スペクトルを示す Ru 錯体である  $\text{RuL}_2(\text{NCS})_2$  ( $\text{L} = 2,2'\text{-bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid}$ ) (N3) (Fig. 1(a)) に注目し、その光還元反応のメカニズムについての理論的な解析を試みた。さらに受光部としてポリエンを用いる N3-ポリエン超分子 (Fig. 1(b)) を新たに設計した。具体的なポリエンとしてはドデカエンを用いている。

## 密度汎関数理論

(B3LYP 法) を用いて基底関数を Ru 原子に対しては SDD、それ以外の原子に対しては 6-31G\*\* とし、N3 および N3-有限ポリエン 12 量体に対して構造最適化及び振動解析を行った。すべての理論計算には Gaussian09 プログラムを用いた。

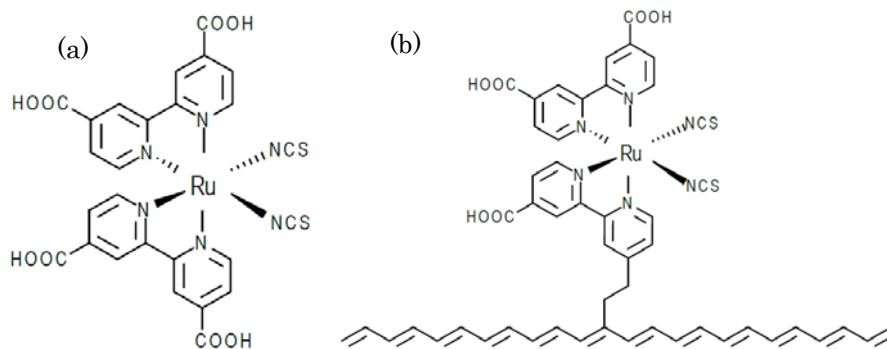


Fig. 1 Schematic drawings of (a) N3 and (b) N3-dodecaene.

効率的な光触媒系の候補の一つとして設計した Fig. 1(b) の N3-ドデカエン超分子では、ジメチレン基を介して N3 とドデカエンが連結した構造を持つ。この超分子における光還元反応性について解析を行った。HOMO-LUMO ギャップは 1.437 eV であり、HOMO はオリゴエン鎖における  $\pi$  共役性をもち、また LUMO は N3 のビピリジル配位子全体に広がっていることがわかった。N3-ドデカエン超分子において振動強度の大きな電子遷移の励起エネルギー、励起波長、対応する軌道を調べた。それらによると、N3-ドデカエンでは可視光照射下 (595.71 nm) で、ドデカエンから N3 への励起が N3 分子単独よりも大きな振動強度で起こることが明らかとなり、この超分子を利用すると  $\text{CO}_2$  の光還元を有利に行うことができる可能性があることがわかった。

## 発表論文

M. Kobayashi, N. Hayakawa, K. Nakabayashi, T. Matsuo, D. Hashizume, H. Fueno, K. Tanaka, and K. Tamao, *Chemistry Letters*, **43**, 432 (2014).